

W0804-01C5

JP-A-63-105199

#### Claims

1. A process for producing dustless paper characterized by impregnating or coating base paper with a synthetic resin having a Tg not higher than 0 °C and a hollow pigment.
2. A process for producing dustless paper according to claim 1 characterized in that the total amount of the synthetic resin and the hollow pigment is 10-60 parts by weight per 100 parts by weight of base paper.
3. A process for producing dustless paper according to claim 1 or 2 characterized in that the amount of the hollow pigment is 5-30 parts by weight and does not exceed the amount of the synthetic resin.
4. A process for producing dustless paper according to claim 1, 2 or 3 characterized in that the hollow pigment is spherical particles prepared by emulsion polymerization of polymerizable monomer and inner cavities grow during drying the particles.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-105199

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

D 21 H 3/38  
1/22  
5/00  
G 03 G 7/00

識別記号

1 0 1  
  
1 0 1

庁内整理番号

7633-4L  
B-7633-4L  
Z-7633-4L  
J-6906-2H  
P-6906-2H  
Q-6906-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 無塵紙の製造方法

⑮ 特 願 昭61-246898

⑯ 出 願 昭61(1986)10月17日

⑰ 発 明 者 清 水 秀 夫 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社  
中央研究所内

⑱ 発 明 者 大 倉 浩 和 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社  
中央研究所内

⑲ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

無塵紙の製造方法

##### 2. 特許請求の範囲

- 1) 原紙にTg(ガラス転移点)0℃以下の合成樹脂と中空顔料を含浸もしくは塗布してつくことを特徴とする無塵紙の製造方法
- 2) 合成樹脂と中空顔料の合計量が原紙100重量部に対し、10~60重量部であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の無塵紙の製造方法
- 3) 中空顔料がが原紙100重量部に対し、5~30重量部の範囲であり、かつ合成樹脂の量を越えないことを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の無塵紙の製造方法
- 4) 中空顔料が、重合性モノマーの乳化重合によりつくられた球状の粒子で、乾燥後内部に空洞が生ずるものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の無塵紙の製造方法

##### 3. 発明の詳細な説明

###### (A) 産業上の利用分野

本発明は無塵紙に関するものである。即ち、バイオインダストリー、精密電子工業等のいわゆるクリーンルーム内で使用されるクリーンペーパー即ち、極めて発塵性の少なくまた不透明度も高く、更に生産安定性の良い無塵紙の製造に関するものである。

###### (B) 従来の技術

前述したように、バイオインダストリー、精密電子工業等多くの精密産業分野では、高度に空気を清浄化したいわゆるクリーンルーム内において作業が行なわれている。そしてそのクリーンルームで使用する器材は全て低発塵性もしくは無塵性のものでなくてはならない。従って、そこで使われる紙も一般の紙では、これを構成している木材パルプや中に添加されている填料が脱落しやすいので使用することが出来ない。

これに対していろいろな試みがなされてきた。即ち、木材パルプから作る紙に代って、合成樹脂

より成る合成紙を用いる方法が行なわれたが、コストが高いこと及びPPCによる複写にトラブルが多い等の問題があり好ましくなかった。

これに代る方法として、紙中にTg（ガラス転移点）0℃以下の合成樹脂を含有させる（特開昭60-167996号公報）、遮蔽性顔料を含む紙に最低造膜温度（MFT）10℃以下の高分子樹脂を塗布または含浸する（特開昭60-146099号公報）など、TgもしくはMFTの低い合成樹脂を紙に塗布または含浸することにより、そのフィルム形成性もしくは接着性を利用して発塵を防ぐものである。

Tgの低い高分子樹脂もしくは合成樹脂は、紙を構成するパルプおよび空隙にフィルムを形成し発塵を防止するが、その反面光の散乱を低下させ不透明度ないし白色度を低下させてしまう。これを補なうため、屈折率1.9以上の遮蔽性顔料（酸化チタン等）を予め紙に抄き込んでおきこれに樹脂含浸（または塗布）するなどの方法が採られてきた。

モノマーの一部にメタアクリル酸のような水溶性モノマーを含む系で乳化重合することにより得られた水膨潤性芯ポリマーの周りに、スチレン等非水溶性モノマーを共重合させ、揮発性塩基が通過できるようにさやポリマーを形成させた球形の粒子状樹脂複合体で、乾燥すると水で膨潤した内部の芯ポリマーから水が除去されて、中空構造になるもの、或いは、②特開昭61-66710号公報等に記載されているように、ヘキサンなど水不溶性溶剤の存在下で、重合性ビニル単量体を乳化重合することにより該溶剤を内部に包含させ、しかる後に包含される溶剤を減圧下で除去することにより中空構造を得るものなどがある。

粒子径は、いずれもサブミクロンから数ミクロンまでほぼ均一にコントロール出来るが、紙の光学的特性の向上には、外径0.5～0.6μ、内径0.2～0.4μ程度のものが良いとされている。

そしてその中空顔料の殻（さや）を形成する合成樹脂の屈折率は高々1.5程度であるが、内部の空洞（空気）の屈折率は1.0であるのでこの顔料

しかし不透明性を付与するため多量の顔料（酸化チタン）の抄き込みは、抄造中酸化チタン流失による諸問題（歩留り低下、排水の汚れ）の発生および紙中での分布が不均一で表裏差を生じたり非常に高価な酸化チタンの特性が充分に発揮できないくらいがあった。

#### (C) 発明の目的

本発明は、このような屈折率の高い遮蔽性顔料の抄き込みに拘わることなく、不透明性のある無塵紙もしくは低発塵紙を生産工程的にも安定に得ることである。

#### (D) 問題を解決するための手段

本発明者等は、酸化チタンを用いなくて高度の不透明性を与える方法を鋭意検討した結果、以下に述べる方法で無塵紙を作ることに成功した。

即ち、乳化重合法で得られるエマルジョンタイプの中空顔料と合成樹脂エマルジョンとの混合液を紙に塗布または含浸する方法である。

本発明に使用される中空顔料とは、①特開昭56-32513号公報に開示されているように、非水溶性

自体の散乱係数ないし不透明度は極めて高い。

このような中空顔料は、安定なエマルジョンとして供給され、同様な製法および形態をした合成樹脂エマルジョンとの混和性は良好である。

因みに、酸化チタンと合成樹脂エマルジョンを混和した場合、前者の分散性はあまり良くないのに加え、比重差も極めて大きく（酸化チタンが約4.0、合成樹脂が約1.0）、その混合液は酸化チタンが沈澱しやすく不安定で、従ってこのような方法では使うことは困難である。

中空顔料のエマルジョンと合成樹脂エマルジョンの混合液を紙に適用したものは、該顔料とフィルム形成性合成樹脂が安定に均一に混ったま、紙の構造中に入り込む。そして、該顔料の殻と周りのフィルムの間には、屈折率の差が殆んどないが、顔料内部に空洞（空気）が存在するので、紙中で光の散乱が起り、紙は不透明にみえることになる。

なお、中空顔料の粒子径は重合技術的に比較的容易に揃えることが出来るので、光の散乱効率のよい0.2～0.5μ程度の空洞をもつ中空顔料を選

ぶことが出来る。

また本発明に用いられるフィルム形成性の合成樹脂としては、ポリアクリル酸エステル系、ポリ酢酸ビニール系、ポリエチレン系等の重合体エマルジョン、天然ゴム系、SBR系、MSBR系、NBR系等のラテックスが挙げられる。これらは紙に塗布または含浸された場合、少なくとも室温でフィルム化していることが必要で、従ってそのガラス転移点(T<sub>g</sub>)は0℃以下が好ましく、また2種類以上混合して用いる場合も、その混合物のT<sub>g</sub>が0℃以下であることが望ましい。

紙の発塵性を防ぐのに、フィルム形成性の合成樹脂は原紙100重量部に対し5~30重量部の添加が必要である。5重量部以下では、発塵性は小さく、また30重量部上では、T<sub>g</sub>またはMFTが低いことにより、紙同志のブロッキング(粘着)が生じたり、いわゆる紙らしさが失われるため好ましくない。

本発明は、このような発塵性を防ぐ以外に、紙の不透明性を実用上差し支えない程度(63%以

上)に維持することが大きな目的であり、このためには、光の散乱を高度に与える中空顔料を合成樹脂に混合して使う方法を提案するものである。

中空顔料の使用量は、合成樹脂のそれに対し少なすぎると、不透明度が発現できなく、また多過ぎると発塵性が大きくなり好ましくない。合成樹脂の使用量に対しこれを越えない程度の量が望ましい。即ち、原紙100重量部に対して5~30重量部に留めることが重要である。従って合成樹脂と中空顔料の合計量が原紙100重量部に対し10~60重量部になるようにすることが必要である。

なお中空顔料と合成樹脂以外に滑りを良くするワックス等必要な添加物を使用することは可能である。

またこれの混合液を塗布または含浸する原紙は、填料の有無、パルプ配合等特に限定しないが、無塵紙の性格からして、填料が少なくパルプは強度の強いN材(針葉樹)を若干含む方が望ましい。

以下実施例によりこの発明の具体例を説明して

いくが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### (E) 実施例および比較例

##### 実施例 1~4

針葉樹晒クラフトパルプ30重量部と広葉樹晒クラフトパルプ70重量部の混合紙料をカナディアン・スタンダード・フリーネス 400mlに叩解して、そのパルプ100重量部に対し硫酸バンド3重量部、ポリアクリルアミド樹脂(紙力増強剤)を1重量部を添加し、常法により坪量50g/㎡、厚さ80μの原紙を抄造した。

次にこれに含浸する液を調製した。即ち表1に示すように市販されている中空顔料エマルジョンおよび合成樹脂エマルジョンを所定の量配合し混合した。これらの混合液をバットに入れ、これに同様の原紙を10秒間漬け、その後エッチングプロセッサ(卓上印刷機のエッチングで用いられている)の一对のゴムロールで過剰の液を絞り除去した。またその付着量が、原紙に対し固形分で夫々約20%、35%になるように混合液の濃度を調節した。これを70℃の乾燥機に入れ乾燥

したあと、卓上のマシンカレンダーに通し仕上げた。

このサンプルをクリーンベンチ内で2回/秒の割合で手で揉みながら、11当たり0.3μ以上の発塵量をリオン製ダストカウンターKC-01で測定した。

また、これらのサンプルの不透明度をハンター反射率系で測定した。

これらの測定結果を表1に示した。

本発明で目標とする特性は、0.3μ以上の発塵量が10ヶ以下、不透明度63以上である。

##### 比較例 1~5

実施例で用いた原紙を中空顔料の全く含まないか極く少量含む、或るいは過剰に含むT<sub>g</sub>0℃以下の合成樹脂エマルジョン、又はT<sub>g</sub>0℃以上の合成樹脂エマルジョン、更には中空顔料の代りに酸化チタンを含む合成樹脂エマルジョンに同様に含浸し、紙に仕上げた場合の測定結果ならびに含浸液安定性を表1に示す。

このように実施例に示されたように、Tg 0℃以下の合成樹脂に中空顔料を適度に添加すると、発塵性が少なくかつ不透明性の良い紙が得られるが、比較例に示されたように中空顔料が含まれないか少ないと不透明性が低下し使用に耐えなくなる。また中空顔料が多過ぎると、不透明性は良いが肝腎のダストが多くなり好ましくない。一方酸化チタンを用いたものは、不透明性は得られるが、液の安定性が悪く工程上問題がある。

#### (F) 発明の効果

本発明によって得られた無塵紙は、発塵性が少ないことに加え不透明性が高く生産工程上の安定性が良いことが特徴として挙げられる。また、外見上は“普通紙”と何ら変わりなく、PPCによる複写性、筆記性および印刷性等においても同様に良好である。

表 1

実施例	合成樹脂エマルジョン (A)	Tg	中空顔料 (B)	原紙への含浸量 A+B(A/B)	含浸液安定性	ダスト	不透明度
1	モビニール #760	-6℃	Ropaque op-42	20重量部 (15/5)	良好	5	67%
2	モビニール #760	-6℃	Voncoat #1100	20重量部 (15/5)	良好	6	65%
3	モビニール #963	-19℃	Ropaque op-42	35重量部 (25/10)	良好	2	68%
4	モビニール #950	-53℃	Ropaque op-42	35重量部 (25/10)	良好	3	66%
比較例							
1	モビニール #760	-6℃	ナシ	15重量部	良好	3	55%
2	モビニール #760	-6℃	酸化チタン W-10	20重量部 (15/5)	沈澱が生ずる	6	70%
3	モビニール #760	-6℃	Ropaque op-42	28重量部 (25/3)	良好	3	58%
4	モビニール #963	-19℃	Ropaque op-42	55重量部 (25/30)	良好	20	72%
5	JSR #693	20℃	Ropaque op-42	35重量部 (25/10)	良好	120	70%

註1) モビニール#760、950、963はヘキスト合成樹脂製のポリアクリル酸エステル系共重合樹脂エマルジョン。固形分々々40%、41%、46%。

註2) JSR #693は日本合成ゴム製のスチレン/ブタジエン系ラテックス。固形分48%。

註3) Ropaque op-42はROHM&HAAS製の中空顔料。固形分40%。

註4) Voncoat #1100は大日本インキ製の中空顔料。固形分35%。

註5) 含浸液安定性は、液を1時間静置した時の沈澱の有無。

註6) クリーンルーム内でサンプルを手で揉んだ際に発生するダストを、リオン社製ダストカウンターKC-01型で測定し、その0.3μ以上の個数/リットル。